Zur

Kenntniss des Amarin's.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

THEODOR LUPP

AUS DÜSSELDORF.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0126

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

In der letzten Zeit ist mehrfach eine Arbeit wieder aufgenommen worden, zu welcher Borodine im Jahre 1856 den ersten Anstoss gegeben hatte. Dieser Chemiker hatte nämlich die von Laurent im Jahre 1844 zuerst dargestellte Base Amarin mit Jodäthyl behandelt und dabei gefunden, dass sich nicht einfach Jodäthyl addirt, sondern neben dieser Addition noch eine Aethylgruppe in das Amarinmolekül eintritt, unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Amarin. In neuerer Zeit haben nun lebhafte Discussionen über die Constitution dieser Base stattgefunden, die aber bis jetzt noch nicht zu einer alle Reaktionen genügend erklärenden Constitutionsformel geführt haben.

Auch im hiesigen Laboratorium sind vor einigen Jahren von Prof. Claus und K. Elbs Untersuchungen über das Amarin angestellt worden. Hierbei stellten sich sehr interessante Thatsachen heraus, und habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus die weitere Ausführung dieser Arbeit übernommen.

Das für meine Arbeiten nöthige Amarin stellte ich genau nach der von Elbs angegebenen Methode dar. Es wurde Benzaldehyd (bezogen aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin) in dem gleichen Volumen Aether gelöst und zu dieser Lösung etwa 3—4 Volumine concentrirtes wässriges Ammoniak zugesetzt. Diese Mischung wurde in einer festverschlossenen Flasche 8—14 Tage sich selbst überlassen.

Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die Flasche mit farblosen Krystallen von Hydrobenzamid angefüllt. Dieselben werden von der Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Darstellung des Amarin's aus dem Hydrobenzamid wird letzteres 3 Stunden auf 120—130° C. erhitzt; die Schmelze, noch ehe sie erstarrt ist, mit wenig Alkohol gemischt und dann concentrirte Salzsäure zugesetzt. Beim Umschütteln setzt sich das gebildete salzsaure Amarin als feste krystallinische Masse, die etwas gelblich gefärbt ist, am Boden des Gefässes ab.

Um aus dem salzsauren Salz die freie Base abzuscheiden, wird ersteres in Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt. Darauf bringt man nach und nach festes Natronhydrat im Ueberschuss zu der siedenden Lösung. Nachdem die Reaktion beendet ist giesst man die Lösung in eine Porzellanschaale mit viel Wasser. Hierbei scheide

sich das Amarin in feinen Oeltröpfchen ab, die auf dem Boden der Schaale sich zu einem bald krystallinisch werdenden Kuchen vereinigen. Man dunstet nun auf dem Wasserbade den Alkohol ab und befreit das Amarin von der Natronlauge durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse zu einem krystallinischen Kuchen. In dieser Form habe ich das Amarin zu meinen Arbeiten meistentheils verwandt. Wenn man bei der Umwandlung des Hydrobenzamid's in Amarin dafür Sorge trägt, dass die Temperatur 130° C. nicht überschreitet, so enthält das Amarin nur ganz geringe Spuren von Lophin. Will man das Amarin vollkommen rein erhalten, so krystallisirt man dasselbe aus Aether um: Hierbei bleibt das Lophin ungelöst zurück, während das Amarin in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 100° C. auskrystallisirt.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarin.

Wie schon im Eingange dieser Arbeit erwähnt wurde, hatte Borodine gefunden, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amarin nicht eine einfache Addition stattfindet, sondern dass zugleich ein Alkylrest in das Amarinmolekül eintritt unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Amarin. K. Elbs[1]) liess nun Methyljodid auf Amarin einwirken und fand hierbei, dass eine ganz analoge Reaktion stattfindet, indem sich Methylamarinmethyljodid und jodwasserstoffsaures Amarin bildet nach der Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{18}N_2 + 2\,CH_3J = C_{21}H_{18}N_2 \,.\, HJ + C_{21}H_{17}(CH_3)N_2 \,.\, CH_3J.$$

Da aber durch die Analyse nicht mit Sicherheit festzustellen ist, ob nur eine oder zwei Methylgruppen in dem Körper vorhanden sind, indem bei dem geringen Molekulargewicht der Methylgruppe der Unterschied im Kohlenstoffgehalt für Methylamarin und Dimethylamarin zu gering ist, so wurde Benzylchlorid mit Amarin zur Einwirkung gebracht.

Auch hier ging die Reaktion wieder analog der bei Anwendung von Methyl- oder Aethyljodid stattfindenden vor sich.

Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurden aus dem Methylamarinmethyljodid, sowie aus dem Benzylamarinbenzylchlorid ganz glatt die Basen Dimethylamarin resp. Dibenzylamarin erhalten.

---

[1]) Siehe K. Elbs, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1881.

Es ist also hiermit erwiesen, dass bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Amarin nie eine einfache Addition, sondern stets Substitution eines Alkylrestes und Addition eines Alkylhalogenürs unter gleichzeitiger Bildung von halogenwasserstoffsaurem Amarin, stattfindet.

Ein weiterer Versuch, den ich im Anschluss an diese Arbeiten ausführte, war der, an Stelle der zwei einwerthigen Alkyle ein zweiwerthiges in das Amarinmolekül einzuführen.

Der Versuch wurde mit Aethylenbromid und zwar auf folgende Weise angestellt:

5 Gr. Amarin wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Aethylenbromid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 2—3 Tage gekocht. Beim Stehen scheidet sich das gebildete bromwasserstoffsaure Amarin grösstentheils krystallinisch aus. Die von den Krystallen abgegossene Lösung wird mit wenig Ammoniak versetzt, um das etwa noch vorhandene bromwasserstoffsaure Salz zu zersetzen, und dann die Lösung zur Trockne eingedampft. Das durch das Ammoniak gefällte Amarin wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand in Alkohol gelöst und verseift.

Der entstandene Körper, der ähnlich wie das Amarin bei der analogen Darstellung eine teigige Masse bildet, zeigt jedoch nur geringe Neigung zum krystallisiren. Es können nur ganz kleine, undeutliche Krystalle erhalten werden, die den ungefähren Schmelzpunkt 172° C. zeigen.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt unter Umständen etwas besser in kleinen, schwach gefärbten Octaëdern. Das Platindoppelsalz stellt einen feinen, hell-

gelben krystallinischen Niederschlag dar, der bei 205° C. unter Zersetzung schmilzt.

Platinbestimmungen lieferten folgendes Resultat:

I. Angewandte Substanz: 0,1415 Gr.
Gefunden: 0,0252 Gr. Pt = 17,8% Pt.

II. Angewandte Substanz: 0,1279 Gr.
Gefunden: 0,0233 Gr. Pt = 18,2% Pt.

Berechnet auf:
$[C_{21}H_{16}(C_2H_4)N_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$
18,5% Pt.

Versuche über die Einwirkung von Halogenalkylen auf zweifach alkylirtes Amarin.

Nachdem von Claus und Elbs der praktische Weg zur Darstellung dialkylirter Amarine gefunden war, lag es nahe zu untersuchen, wie weit die Möglichkeit gehe, solche Reste in das Amarin einzuführen. Durch diesen Gedanken veranlasst hatten Claus und Elbs auf das von ihnen dargestellte Dimethylamarin Benzylchlorid einwirken lassen. Hierbei machten sie jodoch die Wahrnehmung, dass mit Einführung zweier Alkylreste, wenigstens für den vorliegenden Fall, die Grenze erreicht ist, bis zu welcher die directe Additionsfähigkeit des Amarin's geht.

Sie erhielten jedoch bei dieser Einwirkung Verbindungen, die dadurch entstanden waren, dass Wasser mit in die Reaktion eingetreten und eine Methylgruppe gewandert war. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I. $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + H_2O =$
$C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O + CH_3Cl.$

II. $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + CH_3Cl + H_2O =$
$C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O \,.\, CH_3Cl.$

Weil nun bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dibenzylamarin zu einer solchen Wanderung eines Alkylrestes keine Veranlassung vorliegt, so war es von grossem Interesse diesen Versuch anzustellen, der, wenn er zeigte, dass kein weiteres Alkyl eingeführt werden

könne, den Beweis liefert, dass wirklich die Fähigkeit des Amarin's Alkylreste aufzunehmen mit der zweifachen Alkylirung aufhört.

Der Versuch wurde ausgeführt nach der schon mehrfach angegebenen Methode, aber selbst nach mehrtägigem Kochen der alkoholischen Lösung von Dibenzylamarin mit Benzylchlorid hatte keine Einwirkung stattgefunden.

Das Dibenzylamarin krystallisirte unverändert aus der Lösung beim Abdunsten aus.

Als letzter Versuch zum Beweise dieser Thatsache wurden Dibenzylamarin und Jodäthyl zur Einwirkung gebracht; da sich hierbei das noch nicht bekannte jodwasserstoffsaure Dibenzylamarin bildet, so soll dieser Versuch etwas näher beschrieben werden.

5 Gr. Dibenzylamarin wurden in Alkohol gelöst, mit 2,5 Gr. Jodäthyl versetzt, und die Mischung 2 Tage lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Aus der Lösung, welche saure Reaktion zeigt, krystallisirt beim Erkalten ein Körper in goldglänzenden Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 185° C. zeigen. Beim weiteren Eindunsten scheidet sich neben diesem noch eine zweite Verbindung in farblosen Tafeln aus, die den Schmelzpunkt 195° C. haben. Beide Körper sind in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Chloroform; eine vollständige Trennung ist nur durch wiederholte fraktionirte Krystallisation aus Alkohol zu bewerkstelligen, insofern der farblose Körper (195° C.) in Alkohol etwas leichter löslich ist, als der andere.

Es schien dabei, als ob dieser farblose Körper in alkoholischer Lösung an der Luft in den gefärbten übergehe, doch stellte sich heraus, dass dies von geringen Mengen freier Jodwasserstoffsäure herrührte, die von der Einwirkung her noch in der Lösung vorhanden war und auch die oben erwähnte saure Reaktion derselben bedingte. Indem sich die Jodwasserstoffsäure am Licht zersetzt,

gibt sie Jod ab, das sich an den vorhandenen Körper addirt und mit demselben ein Polyjodid bildet: Es wurde dies direkt nachgewiesen, indem durch Zufügen von Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung des ganz reinen farblosen Körpers nach dem Eindampfen der goldglänzende erhalten werden konnte.

Jodbestimmungen von dem farblosen Körper ausgeführt liessen denselben als jodwasserstoffsaures Dibenzylamarin erkennen:

Berechnet auf $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 . HJ$:
20,95% J.

Die Jodbestimmungen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,2096 Gr.
Gefunden: 0,00526 Gr. J = 21,24% J.

II. Angewandte Substanz: 0,240 Gr.
Gefunden: 0,04986 Gr. J = 20,77% J.

Der zweite Körper weist schon durch sein Aeusseres auf ein Polyjodid hin und so zeigte denn auch die Analyse, dass derselbe jodwasserstoffsaures Dibenzylamarin ist, zu dem sich noch 2 Atome Jod addirt haben.

Berechnet auf $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 . HJ . J_2$:
44,3% J.

Eine Jodbestimmung ergab:
Angewandte Substanz: 0,3167 Gr.
Gefunden: 0,1389 Gr. J = 43,8% J.

Auch er lieferte, ebenso wie der farblose Körper beim Verseifen mit Kalilauge wieder nur unverändertes Dibenzylamarin.

Noch sei hervorgehoben, dass man auch durch Zusammenreiben dieser beiden Verbindungen mit feuchtem Silberoxyd nur Jodsilber und Dibenzylamarin erhält.

Lässt man die Einwirkung von Jodäthyl auf Dibenzylamarin unter Abschluss von Licht vor sich gehen, so er-

hält man nur Spuren des Polyjodid's neben dem jodwasserstoffsauren Dibenzylamarin.

Das Dibenzylamarin ist also ebenfalls nicht befähigt, noch eine weitere Alkylgruppe aufzunehmen. Die Bildung des jodwasserstoffsauren Dibenzylamarin zeigt an, dass sich ein Theil des Jodäthyls zersetzt oder mit Alkohol umsetzt, indem sich Jodwasserstoffsäure bildet, welche sich mit der Base zu einem Salz vereinigt.

Bei den Untersuchungen von Claus und Elbs hatte sich herausgestellt, dass die halogenwasserstoffsauren Salze der dialkylirten Amarine durch ihr ganzes Verhalten wesentlich verschieden sind von den mit ihnen isomeren, additionellen Verbindungen:

Während die halogenwasserstoffsauren Salze durch Ammoniak sofort zersetzt werden, werden die Additionsprodukte durch Ammoniak gar nicht angegriffen:

In ihren Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden sie sich dadurch, dass die Additionsprodukte sich fast in jedem Verhältniss in Chloroform lösen, während die isomeren Verbindungen darin fast unlöslich sind.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich in den Platindoppelsalzen der beiden Verbindungen: Die Platindoppelsalze der Additionsprodukte enthalten alle Krystallwasser und sind fast unlöslich in Alkohol, während die der isomeren halogenwasserstoffsauren Salze kein Krystallwasser enthalten und sich in Alkohol leicht lösen.

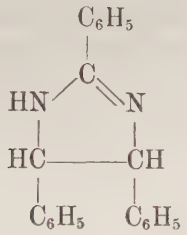
Im Folgenden soll versucht werden diese Verschiedenheit der isomeren Verbindungen durch die verschiedene Struktur derselben zu erklären.

Legt man für die theoretische Betrachtung dem Amarin die Formel zu Grunde, welche demselben von E. Fischer[1])

[1]) Chem. Ber. XIII, 711.

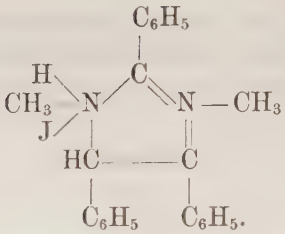
gegeben ist und jetzt fast allgemein angenommen wird, so lassen sich die eben angeführten Thatsachen nach Ansicht des Herrn Professor Claus nur auf folgende Weise erklären.

Schreibt man das Amarin also:

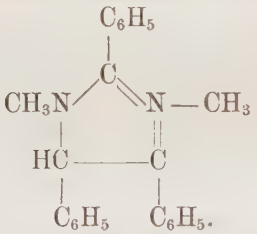


und lässt man auf 2 solcher Moleküle Amarin 2 Moleküle z. B. Jodmethyl einwirken, so findet eine erste Addition des Jodmethyl's an dem in der Formel rechts geschriebenen Stickstoffatom, das einerseits doppelt, anderseits einfach an Kohlenstoff gebunden ist, statt; zugleich tritt unter der Einwirkung von weiterem Amarin Jodwasserstoffentziehung ein, indem das Jodatom mit dem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffs zusammentritt, und also nun das Stickstoffatom fünfwerthig, mit der Methylgruppe und nach beiden Seiten hin mit Kohlenstoffatomen doppelt gebunden bleibt, analog den alkylirten Chinolinen, wie sie von Herrn Professor Claus kürzlich definirt worden sind.

Zu gleicher Zeit addirt sich an das zweite secundärgebundene Stickstoffatom das zweite Molekül Jodmethyl an, indem auch hier der Stickstoff fünfwerthig wird. Das so gebildete Methylamarinmethyljodid besässe dann nach dieser Auffassung folgende Zusammensetzung:

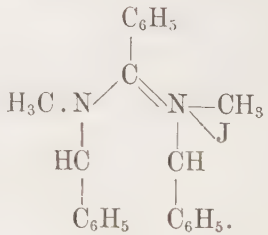


Wird dasselbe nun mit Kalilauge verseift, so tritt Jodwasserstoffsäure aus, und man erhält die Base, das Dimethylamarin, welches folgendermassen constituirt wäre:



Die Verschiedenheit des mit dem Methylamarinmethyljodid isomeren jodwasserstoffsauren Salzes des Dimethylamarin's erklärt sich einfach dadurch, dass, wenn man Jodwasserstoffsäure zu Dimethylamarin bringt, diese sich nicht an der Stelle anlagert, wo sie aus dem Methylamarinmethyljodid entzogen ist, sondern mit dem andern Stickstoffatom derart in Verbindung tritt, dass die doppelte Bindung desselben mit dem einen Kohlenstoffatom gelöst, und Jod an den Stickstoff, Wasserstoff an den Kohlenstoff sich anlagert:

Das jodwasserstoffsaure Dimethylamarin erhält dann folgende Constitution:



Die Vergleichung dieser Formel mit der oben für das Methylamarinmethyljodid angeführten zeigt die Verschiedenheit in der Struktur dieser beiden Verbindungen und ist wohl im Stande, das abweichende Verhalten derselben zu erklären.

Ausserdem erklärt sich nach dieser Anschauung in der einfachsten Weise auch noch eine andere Thatsache, die in dem Folgenden ihre Beschreibung findet.

Im Folgenden soll eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, zu denen ich durch eine Arbeit von E. Fischer und H. Troschke[1]) veranlasst wurde.

Diesen beiden Chemikern war es gelungen, durch ganz gemässigte Oxydation das Amarin in Lophin überzuführen.

Sie versetzten zu diesem Zweck eine essigsaure Lösung von vollständig reinem Amarin mit Chromsäure, wobei sich ein dichter gelber Niederschlag von chromsaurem Amarin bildet. Dieser Niederschlag wurde in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht: Hierbei erhielten sie neben Chromoxyd beträchtliche Mengen Lophin.

In der Hoffnung von einem alkylirten Amarin durch Oxydation zu einem alkylirten Lophin zu gelangen, stellte ich den analogen Versuch mit Dibenzylamarin an.

Dibenzylamarin wurde in Essigsäure gelöst, mit Chromsäure versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag in Eisessig gelöst und am Rückflusskühler gekocht; aber selbst nach mehrtägigem Erhitzen trat hierbei keine Grünfärbung, also auch keine Oxydation ein: Das Dibenzylamarin konnte unverändert wieder erhalten werden.

Diese Beständigkeit des Dibenzylamarin's gegenüber der Chromsäure findet eben darin seine Erklärung, dass im Amarin gerade eins derjenigen Wasserstoffatome, auf deren Wegoxydiren der Uebergang zu Lophin beruht, nicht mehr vorhanden ist, wie es die im Vorhergehenden gegebene Formel der dialkylirten Amarine erkennen lässt.

---

[1]) Chem. Ber. XIII, 711.

Ob sich demgegenüber bei der Oxydation der Salze der dialkylirten Amarine — in denen sich wieder Wasserstoff an die betreffende Stelle [1]) angelagert hat — mittelst Chromsäure in saurer Lösung vielleicht eine einfache Oxydation zu einem weitersubstituirten Lophin erreichen lassen wird, darüber werden weitere Versuche, die eben im hiesigen Laboratorium angestellt werden, entscheiden.

[1]) Siehe die Formel pag. 16.

Oxydation von Dibenzylamarin mit verdünnter Salpetersäure.

Da die Oxydation des Dibenzylamarin's mit Chromsäure nicht gelungen war, so versuchte ich dieselbe mit verdünnter Salpetersäure auszuführen und zwar verwandte ich zu diesem Zweck durchgehends eine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13.

Der Versuch wurde so angestellt, dass ich 2 Gramm Dibenzylamarin mit 40 Cbcm. dieser Salpetersäure in ein Rohr einschloss und dasselbe im Explosionsofen ca. vier Stunden auf 180—200° C. erhitzte. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein starker Druck in demselben bemerklich und es konnten in den entweichenden Gasen beträchtliche Mengen Kohlensäure nachgewiesen werden.

Das Reaktionsprodukt bestand dem Ansehen nach aus zwei verschiedenen Körpern: Fast das ganze Rohr war mit einer weissen krystallinischen Masse angefüllt, und darin vertheilt befand sich noch ein in Klumpen zusammengebackener gelber Körper. Der weisse krystallinische Körper liess sich durch Schmelzpunkt, Geruch, Sublimationsvermögen etc. leicht der Hauptmenge nach als Benzoësäure erkennen, während der gelbe Körper, der in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich war, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirte und einen Schmelzpunkt zwischen 95° und 110° C. zeigte, überhaupt aber den Eindruck machte, als sei er ein Gemenge verschiedener Körper.

Da das Dibenzylamarin aus dem Amarin erst durch verschiedene langwierige Operationen dargestellt werden

muss und dabei ein Verlust des Ausgangsmaterial's nicht zu vermeiden ist, so stellte ich denselben Versuch mit Amarin an und erhielt, wie ich im Folgenden näher beschreiben werde, dieselben Produkte, wie bei der Behandlung des Dibenzylamarin's mit verdünnter Salpetersäure, so dass ich also von jetzt an nur noch Amarin zu meinen Versuchen verwandte.

Oxydation von Amarin mit verdünnter Salpetersäure.

Je zwei Gr. Amarin wurden mit 40—50 Cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 in ein Rohr eingeschlossen und 3—4 Stunden auf 180—200° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war hier ebenfalls eine starke Kohlensäureentwicklung zu beobachten. Der Röhreninhalt zeigte ganz dasselbe Aussehen, wie bei dem mit Dibenzylamarin angestellten Versuch: Eine voluminöse weisse krystallinische Masse, in welcher ein gelber in Klumpen zusammengeballter Körper vertheilt war. Da sich bei der Oxydation von Amarin stets grössere Mengen von Benzoësäure bilden, wie schon Fownes[1]) gezeigt hat, so behandelte ich die ganze Reactionsmasse mit Natronlauge. Der gelbe Körper bleibt dabei ungelöst zurück, während die weisse krystallinische Masse sich leicht vollständig löst. Die abfiltrirte Lösung versetzte ich mit Schwefelsäure um die Säure wieder auszufällen. Der durch die Schwefelsäure entstehende, etwas gelblich gefärbte, breiartige Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und darauf der Sublimation unterworfen. Hierbei zeigte sich, dass derselbe nicht allein aus Benzoësäure besteht, sondern dass noch eine zweite Säure darin vorhanden ist. Anfangs sublimirte reine Benzoësäure; wurde dann aber die Temperatur gesteigert, so sublimirte ein Körper in weissen Flocken, die einen um ca. 100° C. höheren Schmelzpunkt zeigen wie die Benzoësäure. Um diesen letzteren Körper vollständig von der Benzoësäure zu trennen, wurde das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54. 368.

Gemisch beider bei 150° C. der Sublimation entworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und so lange gekocht, bis sich der Geruch nach Benzoësäure nicht mehr bemerkbar machte. Aus der siedenden Lösung krystallisirt dann der Körper in langen, glänzenden Blättchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos sind und dann den Schmelzpunkt 234° C. zeigen. Wurde der so gereinigte Körper der Sublimation unterworfen, so erhielt man ihn in schneeweissen Flocken.

Von der Benzoësäure ist er durch seinen hohen Schmelzpunkt sowie durch seinen Stickstoffgehalt unterschieden.

Elementaranalysen mit demselben ausgeführt ergaben folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz: 0,3122 Gr.
Gefunden: CO_2 = 0,5812 Gr. = 50,76% C,
H_2O = 0,0993 „ = 3,5 „ H.

II. Angewandte Substanz: 0,3025 Gr.
Gefunden: CO_2 = 0,5591 Gr. = 50,43% C,
H_2O = 0,1071 „ = 3,9 „ H.

Hiernach ist der Körper als eine Nitrobenzoësäure anzusprechen, deren Formel 50,3% C und 3% H verlangt.

Der Schmelzpunkt, die Krystallform sowie die geringe Löslichkeit in Wasser weisen mit Bestimmtheit auf die **Paranitrobenzoësäure** hin.

Dass verdünnte Salpetersäure unter Umständen nicht nur oxydirend, sondern zugleich auch nitrirend wirken kann, ist eine Thatsache, welche in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach beobachtet worden ist. Allein von besonderem Interesse muss die Thatsache erscheinen, dass hier bei der Nitrirung die Nitrogruppe nur[1]) an die Parastellung der Carboxylgruppe gegenüber, ge-

[1]) Die Ueberlegung, dass vielleicht bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure und im eingeschmolzenen Rohr diese

treten ist, während bekanntlich bei der gewöhnlichen Nitrirung der Benzoësäure die Nitrogruppe vorwiegend in die Meta-, in geringerer Menge in die Ortho- und nur in ganz untergeordneter Menge in die Para-Stellung der Carboxylgruppe gegenüber eingeführt wird.

Nitrirung in die Parastellung auch bei der Benzoësäure erfolgen könne, hat mich zu einer Reihe darauf bezüglicher Versuche veranlasst, allein dabei zeigte sich, dass auf Benzoësäure verdünnte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 oder 1,2 auch im eingeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 180—200° C. gar nicht einwirkt. Es scheint demnach, dass diese Nitrirung durch verdünnte Salpetersäure nur dann erfolgt, wenn eine gleichzeitige Oxydation, durch welche die Benzoësäure erst entsteht, stattfindet, so dass also gewissermassen die Benzoësäure im status nascendi der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt ist.

Untersuchung der bei der Oxydation von Amarin neben Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure entstehenden Körper.

Der bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Natronlauge zurückbleibende Körper wurde, nachdem er gut ausgewaschen war, in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 137° C. liegt. Filtrirt man nun die Mutterlauge ab und löst die auf dem Filter befindliche Krystallmasse, nachdem sie mit kaltem Alkohol ausgewaschen ist, in viel Alkohol, so krystallisirt, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Lösung langsam erkaltet, der Körper in langen, intensiv gelb gefärbten Nadeln aus: Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist auf 141—142° C. gestiegen.

Aus der Mutterlauge krystallisirt beim weiteren Eindunsten ein Körper in starken glänzenden Nadeln oder Prismen, die ganz schwach gelblich gefärbt sind: Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95° C. Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, und aus letzterem Lösungsmittel kann er am schönsten krystallisirt erhalten werden. In kochendem Wasser ist er nur sehr wenig löslich, ebenso in wässrigen Alkalien; in concentrirter Natronlauge löst er sich ebenfalls nur in geringer Menge und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösungen in langen, fast farblosen Nadeln unverändert wieder aus; auch sein Schmelzpunkt änderte sich hierbei nicht.

Die Untersuchung dieses Körpers wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt; ich beschäftigte mich vor der Hand wesentlich mit dem Studium des oben beschriebenen, bei 142° C. schmelzenden gelben Körpers.

Da es mir jetzt darauf ankam, bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Amarin möglichst viel von dem gelben Körper zu erhalten, so suchte ich zunächst die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich derselbe hauptsächlich bildet. Bei diesen Versuchen, die ich mit Salpetersäure verschiedener Concentration und unter Anwendung verschiedener Temperaturen anstellte, ergab sich, dass die geeignetste Salpetersäure die vom spec. Gew. 1,13 ist, und dass die Temperatur, welcher das Rohr während 3 bis 4 Stunden ausgesetzt wird, 180—200° C. nicht überschreiten darf.

Ein Rohr, welches mit 2 Gr. Amarin, 40 Cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 beschickt auf 250° C. während 3 Stunden erhitzt wurde, lieferte nur Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure und gar nichts von dem gelben Körper. Dass wirklich dieser Letztere in Paranitrobenzoësäure und Benzoësäure (?) durch Oxydation übergeht, zeigte ein weiterer Versuch:

1 Gr. des reinen gelben Körpers vom Schmelzpunkt 142° C. wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Stunden lang auf 250° C. erhitzt: Bei der Untersuchung des Reactionsproduktes zeigte sich, dass der gelbe Körper vollständig verschwunden und in Paranitrobenzoësäure übergegangen war.

Beim Einhalten der oben als am geeignetsten bezeichneten Bedingungen erhielt ich aus 15 Röhren zu je 2 Gr. Amarin, also aus 30 Gr. Amarin, ungefähr 10 Gr. des gelben Körpers vom Schmelzpunkt 142° C.

Die beiden gelben Körper trennte ich von einander durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol, während ich die Trennung derselben von den Säuren, die ich anfangs, wie oben beschrieben, mittelst Natronlauge bewerkstelligte, später mechanisch ausführte.

Der gelbe, bei 142° C. schmelzende Körper, den ich genauer studirte, zeigt in Lösung neutrale Reaktion; in Wasser ist er vollständig unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge wird er dagegen mit rother Farbe gelöst; wird aber dabei verändert, indem aus dieser Lösung durch Säuren der ursprüngliche Körper nicht wieder erhalten wird. Von dieser Reaktion wird später noch die Rede sein.

Zunächst wurden Elementar-Analysen des möglichst gereinigten Körpers ausgeführt und zwar mit folgenden Resultaten:

Stickstoffbestimmung:

0,2453 Gr. Substanz gaben bei 748,8^{mm} Barometerstand und 19,5° C. 16^{cbc} Stickstoff = 7,37% N.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

I.

0,2672 Gr. Substanz mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten:

0,6293 Gr. CO_2 = 64,2% C.
0,0882 „ H_2O = 3,6 „ H.

II.

0,2668 Gr. Substanz im Schiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten:

0,6215 Gr. CO_2 = 63,5% C.
0,0828 „ H_2O = 3,4 „ H.

Da sich aus diesen Analysen, welche etwa zu einer Formel $C_{30}H_{18}N_3O_{10}$ führen, keine Schlüsse auf die Constitution desselben ziehen lassen, so suchte ich auf andere Weise darüber Klarheit zu erhalten.

Wie schon oben erwähnt, wird der Körper beim Kochen mit Natronlauge verändert; es lag nun nahe diese Reaktion, welche möglicherweise Aufschluss über die Zusammensetzung des Körpers geben konnte, genauer zu untersuchen.

Es wurde eine grössere Menge des reinen Körpers mit einer ganz reinen, aus metallischem Natrium frisch bereiteten, concentrirten Natronlauge erwärmt. Er löst sich in derselben mit dunkelrother Farbe auf; und aus dieser Lösung, die etwas mit Wasser verdünnt wird, fällt auf Zusatz von Salzsäure ein weisser, gallertartiger Niederschlag.

Durch Schütteln mit Aether oder durch Zusatz von etwas Alkohol und gelindes Erwärmen wird ein Theil dieser Fällung gelöst, während der ungelöst bleibende Theil das gallertartige verliert und sich in Flocken am Boden des Gefässes absetzt. Er ist fast vollkommen weiss und löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien. Wird er abfiltrirt und getrocknet, so stellt er eine harte, gelblich gefärbte Masse dar, die sich in diesem Zustand nicht mehr so leicht in Alkalien löst. Der so gereinigte Körper, der augenscheinlich einen säureartigen Charakter hat, schmilzt bei 300° C. noch nicht. Beim höheren Erhitzen zersetzt er sich grösstentheils, ohne zu schmelzen; während ganz geringe Mengen eines rothen Sublimats beobachtet wurden.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt; aus der ätherischen Lösung krystallisirte beim Abdunsten Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure aus. Der gelbe Körper ist also durch die Behandlung mit Natronlauge in 3 verschiedene Körper wieder gespalten worden: 1) in Benzoësäure, 2) in Paranitrobenzoësäure und 3) in den oben beschriebenen Kör-

per mit dessen weiterer Untersuchung ich augenblicklich noch beschäftigt bin.

Seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, sowie der Umstand, dass er ohne zu schmelzen sich zersetzt, liessen den Gedanken aufkommen, dass hier eine Azobenzoësäure vorliegen möchte. Die Analysen, welche von der Säure selbst, sowie von dem Silbersalz derselben bis jetzt ausgeführt wurden, haben den direkten Beweis dafür leider nicht ergeben können, da sie zu sehr abweichende Resultate ergaben, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der Säure.

Angewandte Substanz: 0,3782 Gr.
Gefunden: CO_2 = 0,789 Gr. = 54,25% C,
H_2O = 0,1413 „ = 4,15 „ H.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des Silbersalzes.

Angewandte Substanz: 0,3681 Gr.
Gefunden: CO_2 = 0,4794 Gr. = 35,52% C,
H_2O = 0,0701 „ = 2,09 „ H.

Stickstoffbestimmung des Silbersalzes.

Angewandte Substanz: 0,2686 Gr.
Gefunden: $14{,}4^{cbc}$ Stickstoff bei 23° C. und 743^{mm} Barometerstand, entsprechend 5,83% N.

Silberbestimmungen.

I. Angewandte Substanz: 0,166 Gr.
Gefunden: Ag = 0,0708 Gr. = 42,6% Ag.

II. Angewandte Substanz: 0,0963 Gr.
Gefunden: Ag = 0,0412 Gr. = 42,7% Ag.

Demgegenüber verlangt die Azobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_4$:

62,2% C und 3,7% H.

Das azobenzoësaure Silber $C_{14}H_8Ag_2N_2O_4$ verlangt: 44,6% Ag, 34,7% C, 1,6% H und 5,78% N.

Das Silbersalz war aus dem Natronsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber dargestellt: Dasselbe bildet einen anfangs rein weissen Niederschlag, der sich aber am Licht bald dunkel färbt. Zur Verbrennung musste dasselbe mit chromsaurem Blei gemischt werden, da dasselbe im Schiffchen für sich erhitzt verpuffte; ebenso musste bei den Silberbestimmungen im Tiegel sehr vorsichtig mit dem Erwärmen vorgegangen werden, weil sonst durch Verpuffen Substanz verloren geht.

Da durch eine im Folgenden beschriebene Reaction die Säure ganz bestimmt als Azobenzoësäure erkannt wurde, so muss die Ungenauigkeit der Analysen auf die Unreinheit der angewandten Substanz geschoben werden. Man konnte deshalb von einer weiteren Reinigung und neuen Analysen in diesem Falle vor der Hand absehen.

Zur Identificirung der von mir erhaltenen Säure mit der Azobenzoësäure diente mir nämlich eine von Prof. Claus und Dr. Rasenack[1]) im Jahre 1871 entdeckte Reaktion, nämlich die Ueberführung der Azobenzoësäure in das von ihnen zuerst dargestellte Azophenylen. Da das Azophenylen sehr gut charakterisirt ist und kaum mit einem andern Körper verwechselt werden kann, so konnte ich durch einen einfachen Versuch feststellen, dass wirklich Azobenzoësäure vorlag. Ich löste zu diesem Zweck die Säure in Natronlauge auf und fällte mit Chlorcalcium das Kalksalz aus; der Niederschlag wurde abfiltrirt, scharf getrocknet und darauf in einem, an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr, der trockenen Destillation unterworfen. Hierbei geht, gerade so wie es von Claus

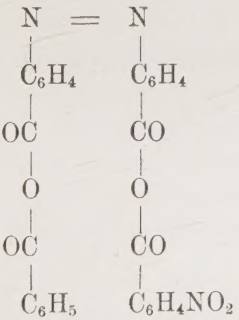
[1]) Berl. Ber. 5, pag. 367.

und Rasenack beschrieben wird, ein mehr oder weniger stark gefärbtes Oel über, welches schon an den kälteren Stellen des Rohres krystallinisch erstarrt. Das Destillat wurde nun, um das Azophenylen eventuell in das Hydrazophenylen überzuführen, in wenig Alkohol gelöst, mit concentrirtem Ammoniak versetzt und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet; hierbei geht das Azophenylen in Hydrazophenylen über. Letzteres bildet farblose kleine Krystalle, die sich beim Trocknen an der Luft violett färben, indem sie sich langsam zu einer Base — dem sogen. Hydrodiazophenylen — oxydiren. Das aus meinem Kalksalz erhaltene Produkt zeigte genau und auf's schärfste alle diese Reaktionen. Beim vorsichtigen Sublimiren konnte ich übrigens aus dem Reductionsproduct direct das Azophenylen in prachtvollen langen Nadeln darstellen, die den richtigen Schmelzpunkt 170° C. hatten.

Hiernach unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass wirklich Azobenzoësäure entstanden ist.

Ueber die Zusammensetzung des gelben Körpers, welcher durch Behandeln mit Natronlauge in Azobenzoësäure Benzoësäure und Nitrobenzoësäure gespalten wird, wage ich vorläufig noch Nichts endgültiges zu sagen: Ob man daran denken darf, dass derselbe eine anhydrische Verbindung zwischen Azobenzoësäure, Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure sein könnte?

Ein solcher Körper von etwa folgender Zusammensetzung:



würde verlangen:

64% C, 8% N und 3% H.

Die oben angeführten Analysen ergaben:

I.	64,2% C	3,6% H.	
II.	63,5% C	3,4% H.	
III.	—	—	7,37% N.

Damit wäre freilich die Thatsache schwer in Einklang zu bringen, dass unsere Verbindung durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Paranitrobenzoësäure übergeht.

Die Untersuchungen über diesen Theil der Arbeit werden ebenfalls im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise stets ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im August 1882.

Th. Lupp.